

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-088029

(43)Date of publication of application : 29.03.1994

(51)Int.Cl.

C08L 83/08  
C08G 77/388  
// C08F299/08

(21)Application number : 04-264194

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 07.09.1992

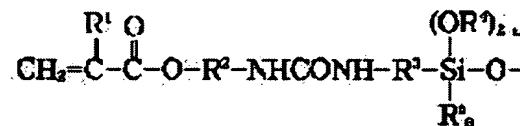
(72)Inventor : INOUE YOSHIO

(54) ULTRAVIOLET-AND MOISTURE-CURING ORGANOPOLYSILOXANE COMPOSITION, ITS CURED PRODUCT, AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a ultraviolet- and moisture-curing organopolysiloxane composition which can easily be cured by ultraviolet irradiation or by contact with moisture, and can be cured to the depth within a short time to give a cured product of excellent properties.

CONSTITUTION: The composition comprises an organopolysiloxane terminated with a group of the formula (wherein R<sup>1</sup> is hydrogen or an (un)substituted monovalent hydrocarbon group; R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> are each an (un)substituted bivalent hydrocarbon group which may contain an NH bond or an ether bond; R<sup>4</sup> and R<sup>5</sup> are each an (un)substituted monovalent hydrocarbon group which may contain an ether bond; and a is 0 or 1), a photopolymerization initiator, and a curing catalyst.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.02.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2738235

[Date of registration] 16.01.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

24.11.1999

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

特開平6-88029

(43) 公開日 平成6年(1994)3月29日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 83/08	L R S	8319-4 J		
C 0 8 G 77/388	N U F	8319-4 J		
// C 0 8 F 299/08	M R Y	7442-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平4-264194	(71) 出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22) 出願日	平成4年(1992)9月7日	(72) 発明者	井上 凱夫 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内
		(74) 代理人	弁理士 小島 隆司

(54) 【発明の名称】 紫外線及び湿気硬化性オルガノポリシロキサン組成物、その硬化物及びその製造方法

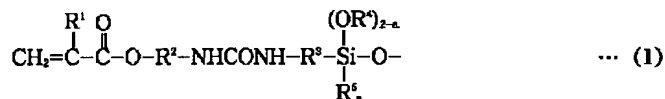
## (57) 【要約】

【目的】 紫外線照射によっても湿気によっても容易に硬化し、短時間で表面から深部まで硬化して各種物性に優れた硬化物を与える紫外線及び湿気硬化性オルガノボ\*

\* リシロキサン組成物を得る。

【構成】 (1) 分子鎖末端に下記一般式(1)で示される基を有するオルガノポリシロキサン、

【化1】



(但し、R<sup>1</sup>は水素原子又は置換又は非置換の一価炭化水素基、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>はNH結合もしくはエーテル結合を含んでもよい置換又は非置換の二価炭化水素基、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>はエーテル結合を含んでもよい置換又は非置換の一価炭

化水素基を示し、aは0又は1である。) (2) 光重合開始剤、(3) 硬化触媒を含有してなることを特徴とする紫外線及び湿気硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

1

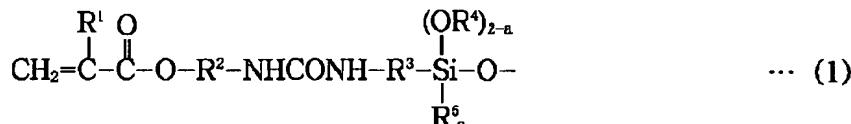
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 分子鎖末端に下記一般式(1)で\*

\*示される基を有するオルガノポリシロキサン、

【化1】



(但し、 $\text{R}^1$ は水素原子又は置換又は非置換の一価炭化水素基、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ はNH結合もしくはエーテル結合を含んでもよい置換又は非置換の二価炭化水素基、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ はエーテル結合を含んでもよい置換又は非置換の一価炭化水素基を示し、 $a$ は0又は1である。)(2)光重合開始剤、(3)硬化触媒を含有してなることを特徴とする紫外線及び湿気硬化性オルガノポリシロキサン組成物※

※物。

【請求項2】 請求項1記載の紫外線及び湿気硬化性オルガノポリシロキサン組成物を硬化させることにより得られる硬化物。

【請求項3】 (a)分子鎖末端にシラノール基を有するオルガノポリシロキサンと、(b)下記一般式(2)

【化2】



(但し、 $\text{R}^3$ はNH結合もしくはエーテル結合を含んでもよい置換又は非置換の二価炭化水素基、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ はエーテル結合を含んでもよい置換又は非置換の一価炭化水素基、 $a$ は0又は1である。)で示されるアミノアルキルアルコキシシランとを(b)成分中のアルコキシ基/☆

☆(a)成分中のシラノール基がモル比で1以上となるように混合して反応させて、分子鎖末端に下記一般式(3)

【化3】



(但し、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 及び $a$ は上記と同様の意味を示す。)で示されるアミノアルキル基と加水分解性アルコキシ基とを有するオルガノポリシロキサンを得た後、該☆

☆オルガノポリシロキサンに、(c)下記一般式(4)

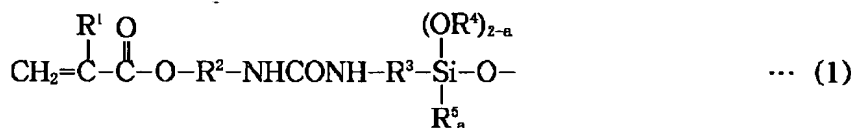
【化4】



(但し、 $\text{R}^1$ は水素原子又は置換又は非置換の一価炭化水素基、 $\text{R}^2$ はNH結合もしくはエーテル結合を含んでもよい置換もしくは非置換の二価炭化水素基を示す。)で示される化合物を上記式(3)の化合物中のアミノ基◇

◇/(c)成分中のNCO基がモル比で0.9以上となるように混合して反応させ、分子鎖末端に下記一般式(1)

【化5】



(但し、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 及び $a$ は上記と同様の意味を示す。)で示される基を有するオルガノポリシロキサンを得ると共に、このオルガノポリシロキサンに光重合開始剤と硬化触媒を混合することを特徴とする紫外線及び湿気硬化性オルガノポリシロキサン組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、紫外線照射及び湿気により速やかに硬化し、優れた物性を有するシリコーンゴム弾性体を与え、接着剤、シール剤、コーティング剤、

ポッティング剤等として有用な紫外線及び湿気硬化性オルガノポリシロキサン組成物、その硬化物及び前記組成物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、湿気硬化性組成物は、一般的には一液性でチューブ又はカートリッジから押し出すだけで空気中の湿気で硬化するため使い易い上、電気・電子部品などを腐食させない等の利点があるため、電気・電子業界、建築業界で汎用的に使用されている。

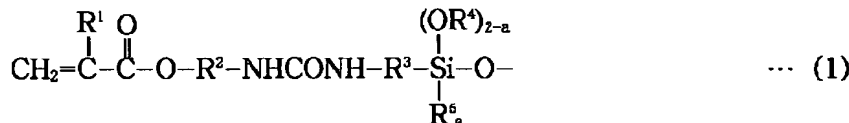
【0003】しかしながら、湿気硬化性オルガノポリシ

ロキサン組成物は、大気中の湿気により硬化するものであり、チューブやカートリッジから大気中に押し出されると表面から硬化して深部まで硬化するのに時間がかかる。このため、湿気硬化性オルガノポリシロキサン組成物を電子部品等の接着やシール、コーティングに使用した場合、深部硬化性が遅いために部品生産ラインのスピードアップ化ができないという欠点があり、この点の改善が望まれていた。

【0004】一方、紫外線硬化性オルガノポリシロキサン組成物については、ビニル基含有オルガノポリシロキサンとメルカプト基含有オルガノポリシロキサンとを紫外線照射により光付加させて硬化させるものが、特公昭52-40334号、特開昭60-104158号公報等に記載されている。しかし、これら組成物は、硬化性は良好であるが、メルカプト基含有オルガノポリシロキサンを使用するため臭気や金属類に対する腐食性の問題があり、電気電子部品等の用途には適していない。

【0005】またアクリル基含有オルガノポリシロキサンを増感剤と併用することで紫外線により硬化させる組成物が特公昭53-36515号、特開昭60-215009号公報等に提案されている。しかし、これら組成物は特に表面の硬化性に劣るもので、アクリル基含有量の多いレジン状のものでないと優れた硬化性を示さず、その紫外線硬化性に問題があった。

【0006】従って、使用性が良く、しかも表面から深部まで速やかに硬化し得る硬化性オルガノポリシロキサ\*



(但し、 $\text{R}^1$ は水素原子又は置換又は非置換の一価炭化水素基、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ はNH結合もしくはエーテル結合を含んでもよい置換又は非置換の二価炭化水素基、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ はエーテル結合を含んでもよい置換又は非置換の一価炭化水素基を示し、 $a$ は0又は1である。)

【0010】またこの場合、本発明者は、上記オルガノポリシロキサンを得る方法として、(a)分子鎖末端にシラノール基を有するオルガノポリシロキサンと、

(b)下記一般式(2)で示されるアミノアルキルアルコキシランとを(b)成分中のアルコキシ基／(a)成分中のシラノール基がモル比で1以上となるように混合して反応させて、分子鎖末端に下記一般式(3)で示されるアミノアルキル基と加水分解性アルコキシ基とを※



(但し、 $\text{R}^3$ はNH結合もしくはエーテル結合を含んでもよい置換又は非置換の二価炭化水素基、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ はエーテル結合を含んでもよい置換又は非置換の一価炭化水

\*ン組成物の開発が望まれていた。

【0007】本発明は上記要望に応えるためになされたもので、使用性が良好である上、表面硬化性及び深部硬化性に優れ、良好な物性を有する硬化物を与える紫外線及び湿気硬化性オルガノポリシロキサン組成物、その硬化物及び前記組成物の製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、分子鎖末端に下記一般式(1)で示される基を有するオルガノポリシロキサンと、光重合開始剤と、硬化触媒とを配合することにより、紫外線照射、湿気のいずれによっても硬化し得、紫外線照射により短時間で硬化すると共に、深部硬化性、表面硬化性、紫外線未照射部分の硬化性に優れ、例えば紫外線照射による硬化と湿気による硬化を併用し、紫外線照射による硬化の際、紫外線が直接照射できない部分は湿気により硬化することも可能な上、良好な物性を有する硬化物を与え、また臭気や腐食性等の問題もなく、使用性が良好であり、建築、土木産業、電気・電子部品産業において各種シーリング材、コーティング材、接着剤等として広範囲に使用できる紫外線及び湿気硬化性オルガノポリシロキサン組成物が得られることを見出した。

【0009】

【化6】

※有するオルガノポリシロキサンを得た後、該オルガノポリシロキサンに、(c)下記一般式(4)で示される化合物を下記式(3)の化合物中のアミノ基／(c)成分中のNCO基がモル比で0.9以上となるように混合して反応させることにより、上記式(1)で示される基を末端に持つオルガノポリシロキサンが有利に得られ、このようにして得られたオルガノポリシロキサンに光重合開始剤と硬化触媒を添加することにより、上述した紫外線及び湿気硬化性オルガノポリシロキサン組成物を工業的に有利に製造することができることを知見し、本発明をなすに至った。

【0011】

【化7】

素基、 $a$ は0又は1である。)

【0012】

【化8】



(但し、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 及び $a$ は上記と同様の意味を示す。)

\*【0013】

\*【化9】



(但し、 $\text{R}^1$ は水素原子又は置換又は非置換の一価炭化水素基、 $\text{R}^2$ はNH結合もしくはエーテル結合を含んでもよい置換又は非置換の二価炭化水素基を示す。)

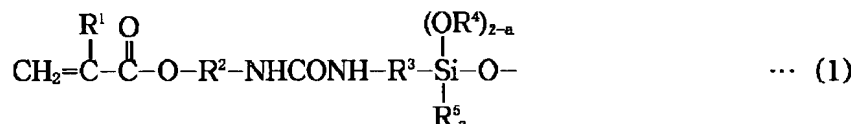
【0014】従って、本発明は、(1)分子鎖末端に上記式(1)で示される基を有するオルガノポリシロキサン、(2)光重合開始剤、(3)硬化触媒を含有してなる紫外線及び湿気硬化性オルガノポリシロキサン組成物、この組成物を硬化させることにより得られる硬化物、及び(a)分子鎖末端にシラノール基を有するオルガノポリシロキサンと、(b)上記(2)で示されるアミノアルキルアルコキシシランとを(b)成分中のアルコキシ基／(a)成分中のシラノール基がモル比で1以上となるように混合して反応させて分子鎖末端に上記式(3)で示されるアミノアルキル基と加水分解性アルコキシ基とを有するオルガノポリシロキサンを得た後、該※

10※オルガノポリシロキサンに(c)上記式(4)で示される化合物を上記式(3)の化合物中のアミノ基／(c)成分中のNCO基がモル比で0.9以上となるように混合して反応させ、分子鎖末端に上記式(1)で示される基を有するオルガノポリシロキサンを得ると共に、このオルガノポリシロキサンに光重合開始剤と硬化触媒を混合することからなる紫外線及び湿気硬化性オルガノポリシロキサン組成物の製造方法を提供する。

【0015】以下、本発明につき更に詳細に説明すると、本発明の紫外線及び湿気硬化性オルガノポリシロキサン組成物の第一必須成分は、分子鎖末端に下記一般式(1)で示される基を有するオルガノポリシロキサンである。

【0016】

【化10】



(但し、 $\text{R}^1$ は水素原子又は置換又は非置換の一価炭化水素基、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ はNH結合もしくはエーテル結合を含んでもよい置換又は非置換の二価炭化水素基、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ はエーテル結合を含んでもよい置換又は非置換の一価炭化水素基を示し、 $a$ は0又は1である。)

【0017】ここで、 $\text{R}^1$ としては、特に水素原子又はメチル基が挙げられる。また、 $\text{R}^2$ としては、炭素数1～8のアルキレン基、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基などが挙げられる。 $\text{R}^3$ としては炭素数1～8のアルキレン基やNH結合もしくはエーテル結合を含む炭素数1～8のアルキレン基が挙げられる。更に、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ としては炭素数1～4のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基やメトキシエチル基などが挙げられる。

【0018】このような分子鎖末端に上記式(1)の基☆



【0021】ここで、上記式(5)中の $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ はそれぞれ炭素原子数1～8の非置換又は置換の1価炭化水素基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等の

☆を有するオルガノポリシロキサンは、(a)分子鎖末端にシラノール基を有するオルガノポリシロキサンと、(b)後述する一般式(2)で示されるアミノアルキルアルコキシシランとを特定割合で反応させて分子鎖末端に後述する一般式(3)で示されるアミノアルキル基と加水分解性アルコキシ基とを有するオルガノポリシロキサンを得た後、該オルガノポリシロキサンに(c)後述する一般式(4)で示される化合物を特定割合で混合して反応させることにより合成することができる。

【0019】この場合、上記分子鎖末端にシラノール基を有するオルガノポリシロキサンとしては下記一般式(5)で示されるものが好適に使用される。

【0020】

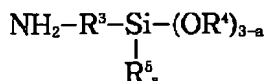
【化11】

低級アルキル基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、シクロヘキシル基又はこれら基の炭素原子に結合した水素原子の一

7

部又は全部をハロゲン原子、シアノ基等で置換した基である。なお、 $R^6$ と $R^7$ はそれぞれ同一の基でも異種の基であってもよい。

【0022】また、 $m$ は5以上の整数、好ましくは10～1000の整数であるが、上記式(5)のオルガノポリシロキサンは25℃における粘度が25～500000cS(センチストークス)、特に1000～1000000cSの範囲にあることが好ましいことから、上記範

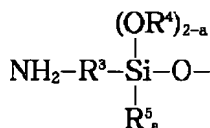


(但し、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $a$ は上記と同様の意味を示す。)

【0025】上記式(2)のアミノアルキルアルコキシシランとして具体的には、下記化合物やこれらの化合物のアルコキシ基をエトキシ基、メチルセルソルブ基等の他のアルコキシ基に代えた化合物等が例示される(なお、下記式中Meはメチル基である)。

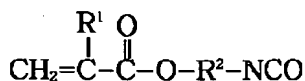
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$ 、 $\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_7\text{Si}(\text{OMe})_3$ 、 $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}_3\text{H}_7\text{Si}(\text{OMe})_3$ 、 $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{OMe})_3$ 、 $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_3\text{H}_7\text{Si}(\text{OMe})_3$ 、 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{OMe})_2$ 、 $\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_7\text{SiMe}(\text{OMe})_2$ 、 $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}_3\text{H}_7\text{SiMe}(\text{OMe})_2$ 、 $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SiMe}(\text{OMe})_2$ 、 $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_3\text{H}_7\text{SiMe}(\text{OMe})_2$

【0026】上記(a)成分のオルガノポリシロキサンと(b)成分のアミノアルキルアルコキシシランとは、※



(但し、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $a$ は上記と同様の意味を示す。)

【0030】次いで、本発明では、上記式(3)で示されるアミノアルキル基と加水分解性アルコキシ基とを有するオルガノポリシロキサンに、更に下記式(4)の化



(但し、 $R^1$ 及び $R^2$ は上記と同様の意味を示す。)

【0032】この式(4)の化合物として具体的には、下記化合物等のイソシアナート基含有(メタ)アクリル化合物などを例示することができる。

【0033】

【化15】

8

\* 囲の粘度となるように $m$ の値を調整することが望ましい。

【0023】また、上記シラノール基末端オルガノポリシロキサンと反応させるアルコキシシランは、下記式(2)で示されるものである。

【0024】

【化12】

… (2)

※ (b)成分中のアルコキシ基/(a)成分中のシラノール基がモル比で1以上、好ましくは1.5～10、より好ましくは2～4となるように混合して反応させることが好ましい。混合割合が1に満たないと粘度が増大したり、ゲル状になったりする場合がある。

【0027】上記反応の反応条件は特に制限されないが、80～150℃に加熱して1～10時間反応させることが好ましい。

【0028】このように(a)成分のオルガノポリシロキサンと(b)成分のアミノアルキルアルコキシシランとを反応させると、脱アルコール化反応が進んで末端に下記式(3)で示されるアミノアルキル基と加水分解性アルコキシ基とを有するオルガノポリシロキサンが得られる。

【0029】

【化13】

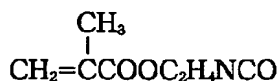
… (3)

☆ 化合物を混合して反応させることにより、分子鎖末端に上記式(1)の基を有するオルガノポリシロキサンを得ることができる。

【0031】

【化14】

… (4)



【0034】上記式(4)の化合物の混合割合は、上記式(3)のアミノアルキル基と加水分解性アルコキシ基とを有するオルガノポリシロキサン中のアミノ基/式(4)の化合物中のNCO基がモル比で0.9以上、好ましくは0.95～1.05とすることが望ましい。混

割合が0.9に満たないとアミノアルキル基が残存し、安定性を悪くしたりする場合がある。

【0035】この場合、反応条件は適宜調整することができるが、一般的には加熱することなく室温で1~3時間行うことが好ましい。

【0036】上述した一連の反応は、必要に応じて有機溶媒の存在下で行ってもよく、例えばトルエン、キシレン、ベンゼン、ヘキサン、シクロヘキサン等の溶媒を使用することができる。

【0037】本発明組成物の第二必須成分の光重合開始剤は、紫外線照射時に進行する第一成分のオルガノポリシロキサンとの重合反応を促進させるために必要なものである。この光重合開始剤としては、具体的にはアセトフェノン、プロピオフェノン、ベンゾフェノン、キサントール、ベンズアルデヒド、4-メチルアセトフェノン、3-ペンチルアセトフェノン、4-メトキシアセトフェノン、3-プロモアセトフェノン、4-アリルアセトフェノン、3-メトキシベンゾフェノン、p-クロロベンゾフェノン、4-ジメトキシベンゾフェノン、4-クロロ-4-ベンジルベンゾフェノン、3-クロロキサントール、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)ケトン、ベンジルメトキシケタール、ジエチルアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン等を例示することができる。

【0038】光重合開始剤の配合量は、第一成分のオルガノポリシロキサン100部(重量部、以下同様)に対して0.01~5部の範囲とすることが好ましく、0.01部に満たないと配合効果が得られない場合があり、5部を超えて配合しても顕著な効果が得られず、経済的に不利になる場合がある。

【0039】更に、第三必須成分の硬化触媒は、本発明組成物を湿気硬化させるために必要な触媒であり、例えばナフテン酸錫、カプリル酸錫、オレイン酸錫等の錫カルボン酸塩、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクトテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジオレート、ジフェニル錫ジアセテート、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジメトキシド、ジブチルビス(トリエトキシシロキシ)錫、ジブチル錫ベンジルマレート等の錫化合物、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラn-ブトキシチタン、テトラキス(2-エチルヘキソキシ)チタン、ジプロポキシビス(アセチルアセトナ)チタン、チタニウムイソプロポキシオクチレングリコール等のチタン酸エステル又はチタンキレート化合物などが例示される。

【0040】硬化触媒の配合量は特に制限されないが、一般的には第一成分のオルガノポリシロキサン100部に対して5部以下、特に0.5~3部とすることが望ましく、5部を超えると保存安定性が悪くなったり、硬化

後の特性を損なう場合がある。

【0041】更に本発明では、上記触媒の活性を高める為に塩基性化合物を併用してもよく、塩基性化合物としては例えばオクチルアミン、ラウリルアミン等のアミン類、イミダゾリン、テトラヒドロピリミジン、1,8-ジアザ-ビスクロ(5,4,0)ウンデセン-7(DBU)等の環式アミジン、グアニジン等の超強塩基、テトラメチルグアニジルプロピルトリメトキシシラン、テトラメチルグアニジルプロピルジメトキシシラン、テトラメチルグアニジルプロピルトリメトキシシロキシシラン等のグアニジル基含有シランやこれらの部分加水分解物、グアニジル基含有シロキサンなどが挙げられる。なお塩基性化合物の添加量は、0.1~3部の範囲で用いられる。

【0042】本発明組成物には、硬化性組成物の密封保存性を高めるため、上記必須成分以外に一分子中に2個以上の加水分解性基を有するシラン又はその部分加水分解物を配合してもよい。

【0043】上記シラン化合物として具体的には、メチルトリメトキシシラン、メチルトリ(メチルエチルケトオキシム)シラン、メチルトリプロベニルオキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリn-ブチルアミノシランやこれらシラン化合物中のメチル基をビニル基、フェニル基、トリフロロプロピル等で置換したシラン化合物、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン等やこれらの部分加水分解物などが例示される。

【0044】上述したシラン又はその部分加水分解物は1種を単独で使用しても2種以上を組み合わせ使用してもよいが、その配合量は第一成分のオルガノポリシロキサン100部に対して1~20部、特に3~10部とすることが好ましい。

【0045】本発明組成物には、硬化ゴム強度の向上や増量、チクソトロピー性付与などを目的として、必要に応じて充填剤を配合してもよい。充填剤として具体的には、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、沈降シリカ、粉碎シリカ、溶融シリカ粉末等の微粉末シリカ、ケイソウ土、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化バリウム、酸化マグネシウム等の金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛等の金属炭酸塩、水酸化セリウム、水酸化アルミニウム等の金属水酸化物、ガラス繊維、ガラスウール、カーボンブラック、微粉マイカ、アスベスト、球状シリカ、球状シルセスキオキサン粉やこれらの表面をシラン等で疎水処理したものなどが例示される。なお充填剤の配合量は、充填剤の種類によっても異なるが、第1成分のオルガノポリシロキサン100部に対して5部から500部の範囲で使用される。

【0046】更に本発明の組成物には、必要に応じて上記成分以外にこの種の組成物に從來から使用されている添加剤を本発明の目的が損なわれない範囲で配合するこ



とができる。このような添加剤としては、例えばポリエチレングリコールやその誘導体等のチクソトロピー性付与剤、顔料、染料、老化防止剤、酸化防止剤、帯電防止剤、酸化アンチモン、塩化パラフィン等の難燃剤、窒化ホウ素、酸化アルミニウム等の熱伝導性改良剤、アミノ基、エポキシ基、メルカプト基等の反応性有機基を有する有機珪素化合物などの接着性付与剤、シランカップリング剤などを任意で加えることができる。

【0047】本発明組成物は、これを基体に塗布する際の使用時の便宜性のためにトルエン、キシレン、石油エーテル等の炭化水素系溶剤、ケトン類、エステル類等の溶剤で希釈してもよいし、更には可塑剤、タレ防止剤、公知の防汚剤、防腐剤、殺菌剤、防 剤などを配合することは何ら差し支えない。

【0048】本発明の組成物は、上記した方法で分子鎖末端に式(1)の基を有するオルガノポリシロキサンを合成した後、光重合開始剤、硬化触媒等の上述した各成分を乾燥雰囲気中で均一に混合することによって1液型の紫外線及び湿気硬化性組成物として、あるいは式(1)のオルガノポリシロキサンと光重合開始剤、硬化触媒等とを別包装とし、使用時にこれらを混合して利用する2液型の紫外線及び湿気硬化性組成物として調製することができる。

【0049】本発明の紫外線及び湿気硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、これを空气中に暴露すると空气中の湿気によって架橋反応が進行して硬化し、また紫外線を照射することによっても架橋反応が進行して硬化し、各種特性に優れたゴム弾性体となるものである。特に本発明組成物は、紫外線照射による硬化と湿気による硬化とを併用することができ、例えば紫外線照射による硬化時に紫外線が直接照射できない部分は湿気により硬化させるといったことが可能である。なお、湿気による架橋反応条件は特に限定されないが、通常10～35℃で1～24時間とすることができ、また紫外線による照射条件は通常の紫外線ランプに数秒から数分あてただけで良く、太陽光においても同様に硬化する。

【0050】

【発明の効果】本発明の紫外線及び湿気硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、紫外線照射によっても湿気によっても容易に硬化し、短時間で表面から深部まで硬化して各種物性に優れた硬化物を与えるもので、建築、土木産業における各種シーリング材、コーティング材として、更には電気・電子部品の接着剤、シール剤、ポッシング剤等として広範囲に使用することができる。

【0051】

【実施例】以下、合成例及び実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。なお、各例中の部はいずれも重量部であり、粘度は25℃での測定値である。

【0052】〔合成例1〕25℃における粘度が700

c sの両末端にシラノール基を持つオルガノポリシロキサン100g(シラノール量0.015モル/100g)、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン3gを300mlのフラスコに仕込み、N<sub>2</sub>ガス通気しながら120℃に加熱し、脱メタノール反応を3時間行った。その後、メタアクリロキシエチルイソシアナート(2.6gを加え、室温で30分反応させた。得られたポリマーは、25℃における粘度が950c sの透明な液体であり、液体クロマトグラフィーや赤外分光分析により分析したところ、分子鎖両末端が下記式で示されるジメチルポリシロキサンであることが確認された。

【0053】

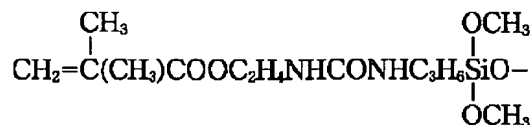
〔化16〕



【0054】〔合成例2〕25℃における粘度が1500c sの両末端にシラノール基を持つオルガノポリシロキサン100g(シラノール量0.010モル/100g)、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン3gを300mlのフラスコに仕込み、N<sub>2</sub>ガス通気しながら120℃に加熱し、脱メタノール反応を3時間行った。その後、メタアクリロキシエチルイソシアナート1.6gを加え、室温で30分反応させた。得られたポリマーは、25℃における粘度が1750c sの透明な液体であり、液体クロマトグラフィーや赤外分光分析により分析したところ、分子鎖両末端が下記式で示されるジメチルポリシロキサンであることが確認された。

【0055】

〔化17〕



【0056】〔実施例1, 2〕合成例1, 2で得られたポリマーを用いて表1に示す組成の硬化性オルガノポリシロキサン組成物を調製した。

【0057】得られた組成物を下記方法で紫外線照射又は室温下で硬化させ、各硬化物の物性を測定した。結果を表1に示す。

紫外線硬化：各組成物を2mmのシート状に押し出した後、紫外線照射装置ASE-20(日本電池社製)を用いて1m/min.の速度で3回紫外線を照射した後、30分放置し、JISK-6301に準じて物性を測定した。

室温硬化：各組成物を2mmのシート状に押し出した後、温度20℃、湿度55%の条件下で紫外線が当たらないように光を遮断し、7日間放置した後、JISK-6301に準じて物性を測定した。

【0058】表1の結果より、本発明の硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、紫外線照射及び室温下の湿気により容易に硬化し、ほぼ同じ良好なゴム物性を有する

硬化物を与えることが確認された。

【0059】

【表1】

組 成 (部)	実 施 例 1		実 施 例 2	
合 成 例 - 1 の ポ リ マ ー	100			
合 成 例 - 2 の ポ リ マ ー			100	
比 表 面 積 $120 \text{ m}^2 / \text{g}$ の疎水性シリカ	10		10	
ジエトキシアセトフェノン	2		2	
メチルトリメトキシシラン	3		3	
ジブチル錫ジラウレート	0.2		0.2	
γ-テトラメチルゲアニジル プロピルトリメトキシシラン	0.5		0.5	
	UV	RTV	UV	RTV
硬 さ (JIS - A)	35	30	30	31
伸 び (%)	120	130	200	210
引 っ 張 り 強 さ ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	18	20	15	17